

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号H 0 1 M 8/24  
8/02  
8/12

F I

H 0 1 M 8/24 E  
8/02 E  
8/12 K

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-102960

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月14日

(71) 出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市中熱田区桜田町19番18号

(72) 発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 河合 雅之

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

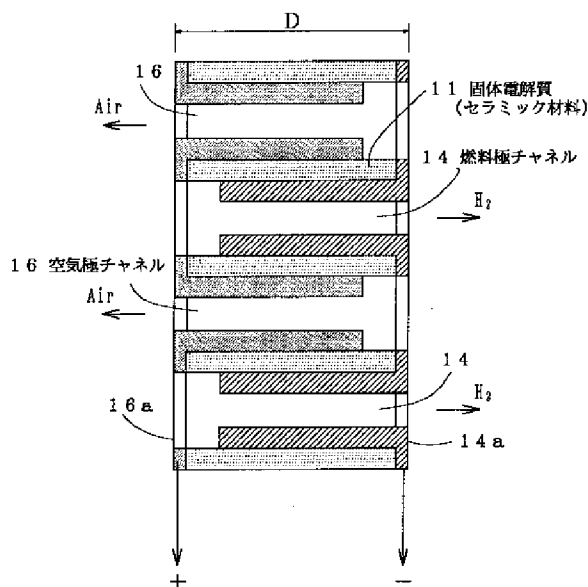
(74) 代理人 弁理士 上野 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 ハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池 (S O F C) において、横方向の隔壁及び縦方向の隔壁の全てを電池として動作させることにより、有効面積を増大させ、発電性能の高いハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池 (S O F C) を提供すること。

【解決手段】 多数のハニカムチャンネル12、12…が縦横に列設される固体電解質材料11 (イットリア安定化ジルコニア (Y S Z)) から成るハニカム構造体の内壁に、燃料極 (N i - Y S Z) が設けられた燃料極チャンネル14、14…と空気極 (L a <sub>1-x</sub> S r <sub>x</sub> M n O <sub>3</sub>) が設けられた空気極チャンネル16、16…とを、ハニカム構造体の隔壁を介して互いに隣り合うように交互に配置し、ハニカムチャンネル12、12…の開口端面に設けられた燃料極側電極14a及び空気極側電極16aに、それぞれ各燃料極及び各空気極を電氣的に結合した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、

該ハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネルとハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネルとを隔壁を介して互いに隣り合うように交互に配設し、

該ハニカム構造体の一方の開口端面には、各燃料極を電氣的に結合し、該ハニカム構造体の他方の開口端面には、各空気極を電氣的に結合したことを特徴とするハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記ハニカム構造体の各ハニカムチャネルの断面形状は、三角形、四角形、六角形その他任意の形状からなることを特徴とする請求項1に記載されるハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記ハニカム構造体の押し出し方向の厚さが、5cm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載されるハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 前記ハニカム構造体を押し出し方向に積層したことを特徴とする請求項3に記載されるハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記ハニカム構造体の固体電解質材料がイットリア安定化ジルコニア又はスカンジウム安定化ジルコニアあるいはセリアのいずれか選択された一種であることを特徴とする請求項1乃至4に記載されるハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、各ハニカムチャネル内壁面に燃料極、空気極を設けるようにしたハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池（以下、「SOF C」と称する）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池（SOF C）は、電解質材料としてリン酸水溶液や熔融炭酸塩等といった液体状材料の代わりにイオン導電性を有する固体材料が用いられたものであり、他の燃料電池に比べて発電効率がよく、排熱温度が高いという特性を有している。これによれば、効率的な利用が可能な発電システムを構築できるため、固体電解質型燃料電池（SOF C）は、近年特に注目を浴びている。

【0003】このSOF Cの構造としては、単電池を多数積層した積層構造が一般的であるが、これは各単電池の電圧が1V以下と低いためである。したがって、SO

FCを実用化するためには、各単電池が複数直列に接続された積層構造にする必要があるが、さらに電池を大容量化するためには、積層段数を増やす他、多数の電池を並列に接続して集積化することが必要になる。この集積構造としては、平板型SOF C及び円筒型SOF Cが周知の技術としてよく知られている。

【0004】このうち、平板型SOF Cは、一般的に図12に示す全体構造を有しており、このSOF Cを構成する各単電池の構造としては、イットリア安定化ジルコニア（ $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ ）材料あるいはスカンジウム安定化ジルコニア（ $Sc_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ ）材料による固体電解質板100の両面にニッケル－サーメット系材料による燃料極102及びランタンストロンチウムマンガナイト系材料による空気極104の薄膜がコーティングされた単電池106がランタンクロマイト系セラミックス材料もしくは耐熱金属材料によるセパレータ108を介して積層された多層構造のものが良好な導電機能を有するものとして既に提案されている。

【0005】そしてこの多層構造を利用して大容量の燃料電池を得るには、さらに多数の単電池及びこれらの単電池を積層するための電氣的な接続部材（平板型SOF Cではセパレータ、円筒型SOF CではNiフェルトが用いられている）が必要になる。

【0006】しかしながら、このように従来一般に知られる積層タイプのSOF Cでは単電池とセパレータとが別個の部材となり、これらの組立工程が必要になるばかりでなく、燃料ガス供給管や空気供給管なども配設する必要があることから多数の部材が必要になり、コストアップにつながるという欠点がある。また、平板型SOF Cの場合、各単電池の接続部材（セパレータ）にガス通路が設けられるがその形状は複雑なため、製造工程にコストがかかり、結果としてセパレータが高価になるという問題がある。また、円筒型SOF Cの場合、各単電池は電気化学蒸着（EVD）等の高価な薄膜製造プロセスにより製造されるため、単電池そのものが極めて高価なものになるという問題がある。

【0007】さらに、上述の平板型SOF Cにあつてはセパレータのガス通路が複雑になると、圧力損失が大きくなる上、各単電池がジルコニアの薄板により形成されるため、構造強度が弱くなってしまう。また、円筒型SOF Cにあつては各単電池が多孔質空気極の円筒により形成されるため、やはり構造強度が弱くなってしまう。

加えて、平板型／円筒型SOF Cの各単電池間の電氣的接続は接触のみであるため、この接触抵抗による電力ロスが大きく、また、長期的にはこの部分での信頼性が低下するという問題も指摘されている。

【0008】また、平板型SOF Cの場合、積層構造にする製造上の都合から、各単電池とその接続部材（セパレータ）の熱膨張係数を一致させる必要があるととも

に、ガスシールが難しいという欠点がある。

【0009】そこで、多数の単電池をより効率的に集積する構造として、各単電池間に接続部材を介設することなくハニカム構造体としたものが特公昭60-23301号公報に開示されている。このハニカム構造体は、ハニカム形状の固体電解質材料による各隔壁の両面に電極が設けられるとともに、各隔壁によって区切られた各空間をそれぞれ陽極層又は陰極層として機能させることにより所望の容量が得られるようにしたものである。

【0010】しかしながら、この特公昭60-23301号公報に開示されたハニカム構造体によれば、各隔壁によって交互に配置される陽極層と陰極層とを電氣的に接続する接続部材に相当する構成部材が介設されていないため、個々に独立して隣接するはずの各单位電池の同極層同士がその間にある異極層に対して該同極の機能をもって作用するという不都合が発生することがある。そうするとその同極層同士は互いに電流が反対方向に流れるように機能することになり、結果として所望の電流及び電圧が取り出せなくなるという問題が発生する。また、端部で電氣的接続を行った場合には、電流経路が長くなるため、高い発電性能は期待できない。

【0011】そこで、上述のような問題を解決するために、本願発明者は、特願平8-354848号において、断面多角形状をした多数のハニカムチャンネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成すると共に、ハニカムチャンネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャンネル列と、ハニカムチャンネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャンネル列と、ハニカムチャンネル内壁面にセパレータ（インターコネクタ）が設けられたセパレータ（インターコネクタ）チャンネル列とを順次積層状に形成した固体電解質型燃料電池を提案している。

【0012】特願平8-354848号に開示された方法によれば、各单位電池は、セパレータチャンネルで電氣的に連結されるので、各单位電池を白金等の電極により連結する必要がなくなり、各单位電池の同極層同士がその間にある異極層に対して該同極の機能をもって作用するという不都合や、電流経路が長くなることに起因する発電性能の低下という不都合を回避できるものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ハニカム構造体の内壁面に単に燃料極、空気極、及びセパレータ材をコーティングし、燃料極チャンネル列と、空気極チャンネル列と、セパレータチャンネル列とを縦方向に順次積層状に形成した固体電解質型燃料電池では、電池として動作するのは、燃料極チャンネル列と空気極チャンネル列とを仕切る横方向の隔壁のみとなるので、電池の有効面積が小さくなり、発電性能が低いという問題がある。

【0014】本発明の解決しようとする課題は、ハニカムチャンネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャンネル

と、ハニカムチャンネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャンネルとを形成したハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池（SOFC）において、横方向の隔壁及び縦方向の隔壁の全てを電池として動作させることにより、有効面積を増大させ、発電性能の高いハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池（SOFC）を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池（SOFC）は、断面多角形状をした多数のハニカムチャンネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、該ハニカム構造体のハニカムチャンネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャンネルとハニカムチャンネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャンネルとを隔壁を介して互いに隣り合うように交互に配設し、該ハニカム構造体の一方の開口端面には、各燃料極を電氣的に結合し、該ハニカム構造体の他方の開口端面には、各空気極を電氣的に結合したことを要旨とするものである。

【0016】その場合に前記固体電解質材料としては、従来一般に知られるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）の他、本願出願人による特開平7-6774号公報等に示されるスカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）やセリア（CeO<sub>2</sub>）等を適用することが最適である。また、前記ハニカム一体構造は、このジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）を押し出し成形することにより形成される断面多角形状をした多数のハニカムチャンネルが一体的に成形されたジルコニアハニカム成形体とされた後、焼成処理を経てジルコニアハニカムとして得られるものである。

【0017】この場合に、押し出し成形により一体的に形成される多数のハニカムチャンネルの断面多角形状は、三角形、四角形、六角形その他任意の形状からなるものである。例えば、四角形のハニカムチャンネルが縦横に列設され、燃料極チャンネル及び空気極チャンネルが、ハニカム構造体の隔壁を介して互いに隣り合うように交互に配列したもの、あるいは三角形のハニカムチャンネルを縦横に列設し、三角形の各辺を介して燃料極チャンネルと空気極チャンネルが隣り合うように、交互に列設したものなどが例として挙げられる。各ハニカムチャンネルの断面形状が正方形である場合には、各ハニカムチャンネルを斜め格子状とし、燃料極チャンネル及び空気極チャンネルを対角線方向に交互に設けた形態のものも挙げられる。

【0018】また、前記ハニカム構造体の一方の開口端面には燃料極側電極を設け、前記ハニカム構造体に形成された前記各燃料極と燃料極側電極とを電氣的に結合し、さらに、前記ハニカム構造体の他方の開口端面には空気極側電極を設け、前記ハニカム構造体に形成された前記各空気極と空気極側電極とを電氣的に結合するとよ

い。このように構成することにより、各単位電池が並列接続されると共に、SOFCで発電された電気を、ハニカムチャンネルの両端から取り出すことが可能となる。

【0019】さらに、前記ハニカム構造体の押し出し方向の厚さは、5cm以下であることが望ましい。ハニカム構造体の厚さが5cmを越えると、電流経路が長くなり、固体電解質型燃料電池の内部抵抗が増加し、発電性能が低下するので好ましくない。また、開回路電圧の高い固体電解質型燃料電池とするには、上記のように構成されたハニカム構造体を押し出し方向に積層すればよい。

【0020】そしてこのジルコニアハニカム構造体の燃料極チャンネル、及び空気極チャンネルは、その一例として次のような手法により形成される。すなわち、燃料極チャンネルの形成に際しては、空気極チャンネルのチャンネル孔をシールして塞ぎ、さらにチャンネル孔の他端をロウ等で被覆しておいて、燃料極を形成するハニカムチャンネルの内壁面にニッケル-イットリウム安定化ジルコニア(Ni-YSZ)のスラリーを流すか、このスラリー材料中に浸漬してハニカムチャンネルの内壁面、及びチャンネル孔の一端にそのスラリーを付着させる。そしてそのスラリーを乾燥させた後、焼成することにより燃料極チャンネル、及び燃料極側電極が形成される。

【0021】また、空気極チャンネルの形成に際しては、同様に燃料極チャンネルのチャンネル孔を塞ぎ、さらに、チャンネル孔の一端をロウ等で被覆しておいて、空気極を形成するハニカムチャンネルの内壁面、及びチャンネル孔の他端にランタンストロンチウムマンガンナイト( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ;  $x=0.1\sim0.4$ )のスラリーを流す等して付着させ、乾燥・焼成により形成される。なお、焼成は最後に一度に行うようにしてもよい。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な一実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施の形態に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の外観斜視図である。

【0023】同図に示すSOFC10は、固体電解質材料であるイットリウム安定化ジルコニア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized  $\text{ZrO}_2$ )あるいはスカンジウム安定化ジルコニア( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -Stabilized  $\text{ZrO}_2$ )材料による押し出し成形処理、焼成処理を経て一体的に形成されたジルコニアハニカム構造体に、後述する燃料極及び空気極が設けられることにより形成されるものである。

【0024】これによりこのSOFC10は、断面四角形状をした両端が開放される多数のハニカムチャンネル12、12…が縦横に列設された構造になっている。ハニカム構造体の肉厚は、押出成形により薄肉化が可能となり、0.1mm～0.3mmの厚みとなっている。

【0025】そしてこのジルコニアハニカム構造体に

は、横方向に燃料極チャンネル14、14…と空気極チャンネル16、16…とが交互に配置され、また、縦方向にも燃料極チャンネル14、14…と空気極チャンネル16、16…とが交互に配置された構成となっている。同図においては、ハニカムチャンネル12、12…が縦に11個、横に10個配置された構造が示されている。

【0026】まず、燃料極チャンネル14、14…は、ハニカムチャンネル内壁面20、20…に燃料極(アノード:一極)としてニッケル-イットリウム安定化ジルコニア(Ni-YSZ)のスラリーがコーティングされてなるものであり、このコーティングが施されたハニカムチャンネル内壁面20、20…により形成される断面四角形状の空間は、水素( $\text{H}_2$ )ガスが流れる燃料ガス流路22、22…としての機能を有している。

【0027】空気極チャンネル16、16…は、ハニカムチャンネル内壁面20、20…に空気極(カソード:一極)としてランタンストロンチウムマンガンナイト( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ;  $x=0.1\sim0.4$ )のスラリーがコーティングされてなるものであり、このコーティングが施されたハニカムチャンネル内壁面20、20…により形成される断面四角形状の空間は、空気が流れる空気流路24、24…としての機能を有している。

【0028】図2は、図1に示したハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の正面拡大図であり、燃料極チャンネル14、14…、空気極チャンネル16、16…、ハニカムチャンネル内壁面20、20…、燃料ガス流路22、22…及び空気流路24、24…等が拡大して示されている。このように構成することにより、ハニカム構造体の全ての隔壁を電池として使用できるので、横方向の隔壁のみが電池として動作する従来の固体電解質型燃料電池と比較して、有効面積が6倍になる。よって、反応面積が増大し、電池を大面積化したのと同じ効果が得られ、発電性能を向上させることができる。

【0029】図3は、図1に示したハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の側面断面図であり、燃料極チャンネル14、14…と空気極チャンネル16、16…とが、縦方向に交互に並んでいる状態を示している。各燃料極チャンネル14、14…の内壁面には、燃料極がコーティングされていると共に、固体電解質材料(ジルコニア)11で囲まれたハニカムチャンネルの一方の開口端面にも燃料極と同一の材料がコーティングされ、この部分が燃料極側電極(一極)14aとなっている。また、各燃料極は、燃料極側電極(一極)14aにより一体的に連結された構造になっている。

【0030】同様に、各空気極チャンネル16、16…の内壁面には、空気極がコーティングされていると共に、固体電解質材料11で囲まれたハニカムチャンネルの他方の開口端面にも空気極と同一の材料がコーティングされ、この部分が空気極側電極(一極)16aとなっている。

る。また、各空気極は、空気極側電極（＋極）16aにより一体的に連結された構造になっている。

【0031】そのため、図1に示す構造では、各燃料極チャンネル14、14…と各空気極チャンネル16、16…との間の隔壁に形成される単位電池が並列接続されている構造になっている。従って、ハニカム構造体1つでは積層電池にはならないため、積層する場合には、図4に示すように、異極同士が隣り合うように、各ハニカム構造体を押し出し方向に積層させればよい。

【0032】なお、1つのハニカム構造体の厚さDが大きくなると、電流の流れる経路が長くなり、内部抵抗が大きくなるので、ハニカム構造体の厚さDを小さくした方が体積当たりの発電性能は高くなる。具体的には、ハニカム構造体の厚さDは、5cm以内とすることが好ましく、1cm以下が特に好適である。

【0033】また、SOFC10の界面抵抗を減少させるためには、燃料極チャンネル14、14…、及び空気極チャンネル16、16…の内壁に、パラジクロロアンミン白金等の白金錯体水溶液を利用して白金（Pt）薄膜を予めコーティングすればよい。

【0034】このような構成を有するSOFC10の製造方法について説明する。まず、このSOFC10に供される固体電解質材料の製造方法について説明すると、初めにその主材料であるジルコニア（ $ZrO_2$ ）の粉末粒子と安定化材料であるイットリア（ $Y_2O_3$ ）の粉末粒子とを適当な配合比率で混合する。この混合粉末の平均粒径は3 $\mu m$ 程度である。また、ジルコニア・イットリアの混合粉末を調整する方法として、ゾルゲル法や共沈法などの液相製造プロセスを適用すれば不純物が少なく、均一な混合粉末を得ることができる。

【0035】次にこの混合粉末に成形用バインダーを添加し、焼成後の断面が10cm×10cm程度の大きさを有し、長さが1cm程度となる直方体に成形し、その直方体の断面に四角形状をした多数のハニカムチャンネル12、12…が両端開放状態で形成されるように押し出し成形する。このハニカムチャンネル12、12…は、ハニカムチャンネル間の壁の肉厚が上述と同様に焼成後に0.1～0.3mm程度になるように成形される。

【0036】そしてこのジルコニアハニカム成形体を1500℃～1700℃の温度で焼成すれば、イットリア（ $Y_2O_3$ ）がジルコニア（ $ZrO_2$ ）中に固溶化されたイットリア安定化ジルコニア（YSZ）材料から成るジルコニアハニカムが得られる。

【0037】次にこのジルコニアハニカムに燃料極及び空気極、並びに燃料極側電極及び空気極側電極を形成するに当たっては、いわゆるスラリーコーティング法が採られる。すなわち、燃料極チャンネル14、14…及び燃料極側電極14aの形成に際しては、空気極チャンネルのチャンネル孔をシールして塞いでおいて、燃料極を形成するハニカムチャンネルの内壁面及びハニカムチャンネルの一

端面にニッケル（Ni）40重量％－ジルコニア（ $ZrO_2$ ）60重量％のニッケル－イットリア安定化ジルコニア（Ni-YSZ）粉末を泥状にしたスラリーを50 $\mu m$ 程度の厚さになるように流すか、このスラリー材料中に浸漬してハニカムチャンネルの内壁面及びハニカムチャンネルの一端面にそのスラリーをやはりその厚さが50 $\mu m$ 程度になるように付着させる。そしてそのスラリーを乾燥させた後、1200℃～1400℃の温度で焼成することにより燃料極側電極14aに一体的に連結された燃料極チャンネル14、14…が形成される。

【0038】また、空気極チャンネル16、16…及び空気極側電極16aの形成に際しては、同様に燃料極チャンネルのチャンネル孔を塞ぎ、空気極を形成するハニカムチャンネルの内壁面及びハニカムチャンネルの他端面にランタンストロンチウムマンガナイト（ $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ：x=0.1～0.4）のスラリーをその厚さが50 $\mu m$ 程度になるように流して付着させる。そして、それを乾燥し、1150℃～1200℃程度の温度で焼成すれば、空気極側電極16aに一体的に連結された空気極チャンネル16、16…が形成される。尚、空気極の材料の配合比率としては、ランタン90～60モル％に対し、ストロンチウム10～40モル％程度とするのが適当である。

【0039】尚、焼成は、焼成温度の高い順序、すなわち、燃料極チャンネル14、14…、及び空気極チャンネル16、16…の順に行うようにすることが望ましいが、各チャンネル列の内壁面に塗布する材料の組成によっては、予め全てのチャンネル列にスラリーを塗布した後、最後に一度に行うようにしてもよい。

【0040】また、安定化材料としてスカンジウム（Sc）の粉末粒子を適用する場合には、特開平7-6774号公報に開示されているようにジルコニア（ $ZrO_2$ ）とスカンジウム（ $Sc_2O_3$ ）とを、スカンジウム（ $Sc_2O_3$ ）の配合比率が8～15モル％になるように調整すればよい。

【0041】図5は、図1及び図2に示したハニカム一体構造のSOFC10が実際に燃料電池として使用されるときその全体構成を示す分解斜視図である。同図に示すようにSOFC10は、上述のハニカム構造体の開放両端にそれぞれ押え板26a、26bを介して燃料ガスを排出し、かつ空気を供給するガス供給板28aと、燃料ガスを供給し、かつ空気を排出するガス供給板28bが設けられ、逆方向から燃料ガス及び空気を供給するようになっている。

【0042】そして、押え板26aには、図6に示すように燃料ガス排出孔30、30…及び空気導入孔32、32…が、また、押え板26bには、燃料ガス導入孔42、42…及び空気排出孔44、44…が、それぞれ図1に示したハニカム構造体の燃料極チャンネル14、14…及び空気極チャンネル16、16…に対応して交互に設

けられている。

【0043】そして空気供給板28aには、このSOFC10に導入された燃料ガス( $H_2$ )を排出するための燃料ガス排出管34と、このSOFC10に空気ガス(Air)を導入するための空気導入管36が取り付けられる。また、燃料供給板28bには、このSOFC10に燃料ガス( $H_2$ )を導入するための燃料ガス導入管38と、このSOFC10に導入された空気を排出するための空気排出管40がそれぞれ設けられている。

【0044】すなわち、前記燃料ガス排出孔30、30…は、各燃料極チャンネル14、14…の燃料ガス流路22、22…に連通して設けられ、また、空気導入孔32、32…は、各空気極チャンネル列16、16…の空気流路24、24…に連通して設けられている。同様に、押え板26bには、燃料ガス導入孔42、42…と空気排出孔44、44…とが各々燃料ガス流路22、22…と空気流路24、24…に連通して設けられている。

【0045】また空気供給板28aには、図7に示すように、櫛歯状の燃料ガス排出路46が斜めに設けられており、これは、燃料ガス流路22、22…から燃料ガス排出孔30、30…を介して燃料ガス排出管34へ反応後のガスを排出するものである。また、このガス供給板28aには前記燃料ガス供給路46と同様に、やはり櫛歯状の空気供給路48が斜め設けられており、これにより、空気導入管36を介して導入される空気が空気導入孔32、32…を介して各空気極チャンネル16、16…内に形成される空気流路24、24…へ供給されるようになっている。

【0046】また、燃料供給板28bには、同様に、燃料ガス導入管38を介して導入される燃料ガス( $H_2$ )を燃料ガス導入孔42、42…を介して各燃料極チャンネル14、14…内に形成される燃料ガス流路22、22…へ供給する櫛歯状の燃料ガス供給路50が斜めに設けられるとともに、空気流路24、24…から空気排出孔44、44…を介して空気排出管40へ反応後の空気を排出するやはり櫛歯状の空気排出路52が斜め設けられており、これにより、空気導入管36や燃料ガス導入管38を介して導入された空気や燃料ガスの反応後の各ガスが空気排出管40及び燃料ガス排出管34から排出されるようになっている。

【0047】したがって、空気導入管36、空気供給路48、空気導入孔32、空気流路24、24…、空気排出孔44、44…、空気排出路52、空気排出管40は連通して設けられて空気流路を構成することになり、一方、燃料ガス導入管38、燃料ガス供給路50、燃料ガス導入孔42、42…、燃料ガス流路22、22…、燃料ガス排出孔30、30…、燃料ガス排出路46、燃料ガス排出管34もやはり連通して設けられて燃料ガス流路を構成することになる。

【0048】そして実際に使用される際には、例えば、図5に矢示するA方向に電流が取り出されることになるが、この場合にはSOFC10の両端に位置する押え板26aが、空気極側電極16aと接して正極となり、押さえ板26bが、燃料極側電極14aと接して負極となる。

【0049】上記した構成において、固体電解質型燃料電池(SOFC)の発電メカニズムは次の通りである。すなわち、空気導入管36から導入される空気が空気供給路48、空気導入孔32、32…を経てSOFC10の空気極チャンネル16、16…の空気極( $La_{1-x}Sr_xO_3$ )と接触すると、その空気極チャンネル16、16…で酸素イオン( $O^{2-}$ )が生成される。

【0050】そうするとこの空気極チャンネル16、16…の空気極で発生した酸素イオン( $O^{2-}$ )が対応する燃料極チャンネル14、14…の対応するハニカムチャンネル内の燃料極に向けてハニカムチャンネル12、12…の壁内部を移動し、その対応する燃料極チャンネル14、14…の燃料極に到達する。

【0051】一方、燃料極チャンネル14、14…の燃料ガス流路22、22…には、やはり、燃料ガス導入管38から導入される水素ガス( $H_2$ )が燃料供給板28bの燃料ガス供給路50を経て流れているので、空気極チャンネル16、16…から移動してきた酸素イオン( $O^{2-}$ )がその水素ガス( $H_2$ )と反応して水蒸気( $H_2O$ )となり、電子が放出される。これにより発電状態が得られる。そして反応後の空気及び燃料ガスは、各々空気排出管40及び燃料ガス排出管34を通して排出される。

【0052】図8は、上述のハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)を適用した2kWモジュールの分解斜視図であり、断面四角形状のSOFC10(10cm×10cm×1cm)を10層に積層したものの(10cm×10cm×10cm)が4つ組み合わせられて構成されている。その出力電力は1つ当たり500Wであり、図1に示したものと同様な発電メカニズムによって発電状態が得られるものである。図8に示すようにSOFC10の押し出し方向の両端面には、空気極側電極16a(+極)及び燃料極側電極14b(-極)が設けられており、発電された電気は、同図においてSOFC10の下部に図示する部材及び上部に図示する部材を端子として、例えば矢示するB方向に取り出されるようになっている。

【0053】すなわち、同図においてSOFC10の下部に図示する部材には燃料ガス排出路46や空気供給路48の他、空気導入管36や燃料ガス排出管34等が設けられ、上述した押え板26aと空気供給板28aとを組み合わせたような構成になっている。さらに、SOFC10の上部に図示する部材には、空気排出管40や燃料ガス導入管38の他、図示せぬ燃料ガス供給路50や

空気排出路52等が設けられ、上述した押え板26bと燃料供給板28bとを組み合わせたような構成になっている。

【0054】SOFC10を適用してさらに大容量の電力を得るには、図9に示すように、図8に示した2kWモジュールを空気／燃料ガス流路に沿った方向に5つ積層して10kWモジュールとし、これにより得られた10kWモジュールを積層した方向の大きさが変わらないように4つ組み合わせてさらに大きな断面四角形状を呈する構成にする。各モジュールを組み合わせる際にはブスパー58等の各種の接続部材を用いたり、空気導入管36や空気排出管40に接続部材としての機能をもたせるようにすることができる。

【0055】次に、本発明の他のハニカム構造の断面形態についての実施例について図10及び図11を参照して説明する。これら図10及び図11に示されるハニカム一体構造は、いずれも図1に示したものと同様に押し出し成形処理及び焼成処理を経て一体的に成形されるものである。

【0056】図10に示したものは断面多角形状として三角形にしたものの例である。この場合、三角形の各辺を介して、燃料極チャンネル14、14…と空気極チャンネル16、16が隣り合うように交互に配列されており、ジルコニアハニカム構造体の全ての隔壁が単電池を構成しているものである。

【0057】図11に示したものは断面多角形状として斜め格子状の正形状にしたものの例である。この場合は、図1に示したものと同様、燃料極チャンネル14、14…と、空気極チャンネル16、16…とがジルコニアハニカム構造体の隔壁を介して互いに隣り合うように交互に配列しており、ジルコニアハニカム構造体の全ての隔壁が単電池を構成している。

【0058】さらに、図10及び図11に示したSOFCは、図1に示したものと同様、押し出し方向の両端面にそれぞれ空気極側電極及び燃料極側電極が設けられ、ハニカムチャンネルの両端から発電した電気を取り出せるようになっている。そして、大電圧を確保するためには、図10又は図11に示すハニカム構造体を押し出し方向に積層すればよい点も、図1に示す例と同様である。

【0059】また、ハニカムチャンネルの形状は、六角形でもよい。この場合、形状の性質上、全ての燃料極チャンネル14、14…と空気極チャンネル16、16…とを「交互」に配置することはできないが、例えば、正三角形の頂点に位置するハニカムチャンネルを燃料極チャンネル14、14…とし、その他の部分を全て空気極チャンネル16、16…とすればよい（図示せず）。このようにすれば、ジルコニアハニカム構造体の各隔壁の内、空気極チャンネル16、16…同士が隣り合う部分以外の隔壁は、全て単電池を構成することになる。

【0060】以上本発明の実施の形態について説明したが、上述のように、燃料極チャンネルと空気極チャンネルを交互に配列することにより全ての隔壁を電池として利用できる、有効面積が増大し、発電性能が向上する。また、セパレータチャンネルが不要となるので、単位体積当たりの出力密度を向上させることができる。しかも、ハニカム構造体は単一材料で一体的に構成されているため、積層電池内に他材料からなる構成部材の接触部が必要なくなり、接触抵抗による電力ロスが少なくなる。また、各積層電池内の燃料ガス流路や空気流路は、直線状の流路になるから圧力損失が少なくなるという利点がある。

【0061】さらに、固体電解質型燃料電池（SOFC）自体は、多数のハニカムチャンネルから構成される薄肉の構造体であるが、単一材料で一体的に構成されることが極めて高い構造強度に寄与している。このため、セリア（ $\text{CeO}_2$ ）などのように比較的強度が低い材料でも信頼性が高い構造体が形成される。また、ガスシール特性に関しては、燃料ガス流路や空気流路に沿った内壁面は外雰囲気に対して完全にガスシールが実現されるからガスシールのための特別な構造は必要なくなるという設計上の利点がある。一方、断面多角形状をした両端面はガスシールが必要であるが、シールされる部位は規則的な形状をしているからガスシールは容易である。

【0062】しかも、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）の一体構造であるから従来のように各電極材料の熱膨張係数の差を考慮した材料設計が必要なくなるという利点がある。したがって、他の材料（たとえば、セリア（ $\text{CeO}_2$ ））の適用も容易に可能になる。

【0063】尚、本発明は、上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記の実施例においてはハニカム構造体の材料として、イットリア安定化ジルコニア（ $\text{Y}_2\text{O}_3$  Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ）あるいはスカンジウム安定化ジルコニア（ $\text{Sc}_2\text{O}_3$  Stabilized  $\text{ZrO}_2$ ）を適用するようにしたが、これに限られる事なく、イッテルビウム（Yb）をドーブしたジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）等の固体電解質や、カドリウム（Gd）、サマリウム（Sm）、イットリウム（Y）をドーブした酸化セリウム（ $\text{CeO}_2$ ）等、酸素イオン（ $\text{O}^{2-}$ ）を透過する固体電解質が一般に適用できる。

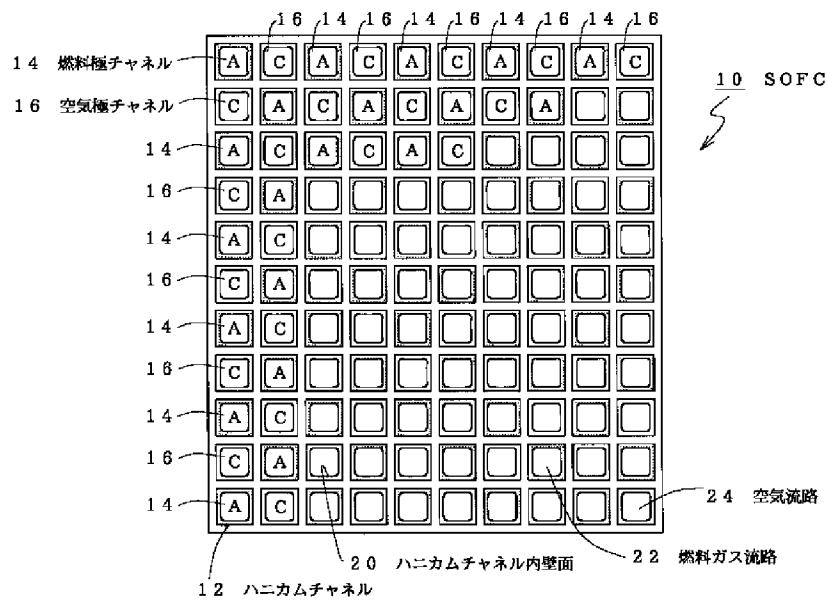
【0064】

【発明の効果】本発明のハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池（SOFC）によれば、断面多角形状をした多数のハニカムチャンネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、該ハニカム構造体のハニカムチャンネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャンネルと、ハニカムチャンネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャンネルとが隔壁を介して互いに隣

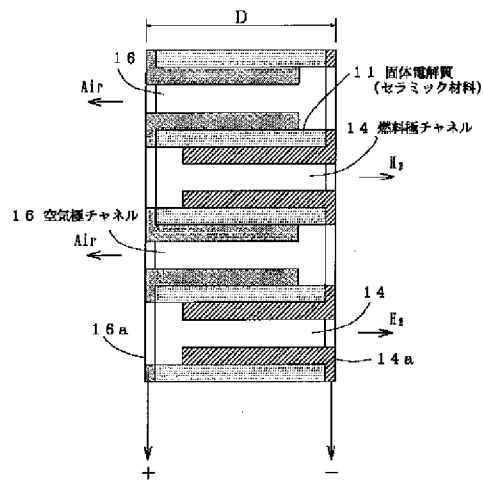




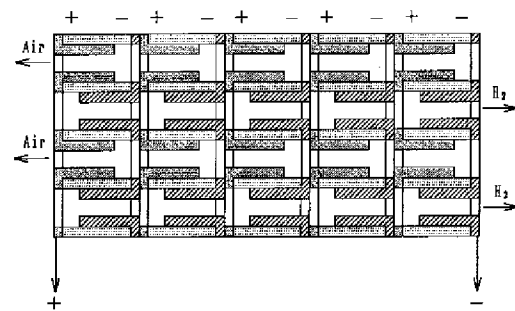
【図2】



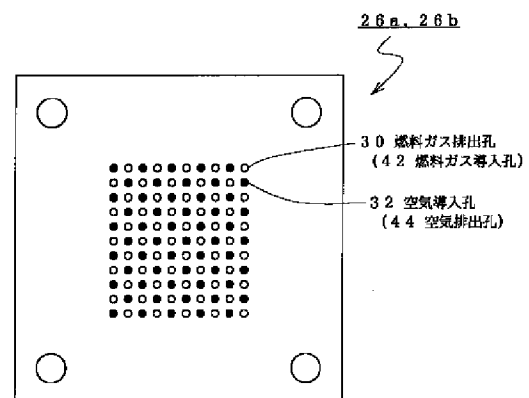
【図3】



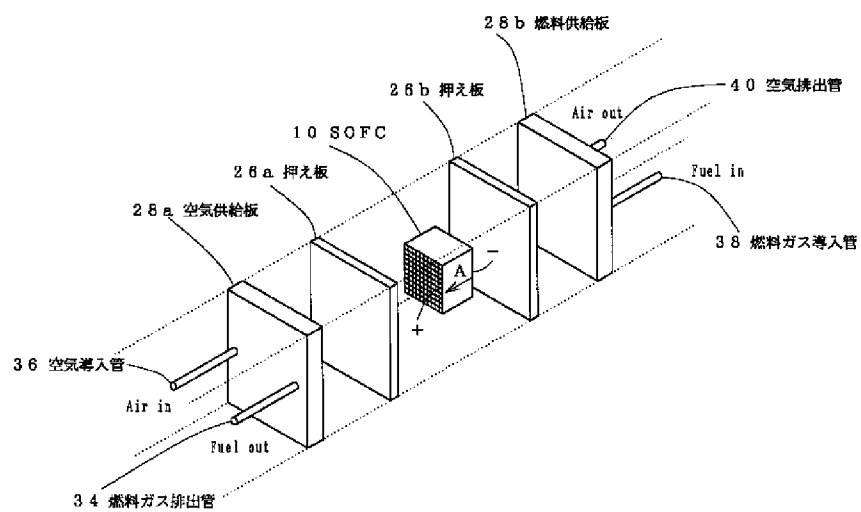
【図4】



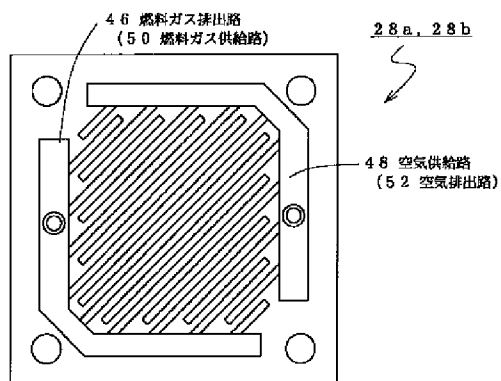
【図6】



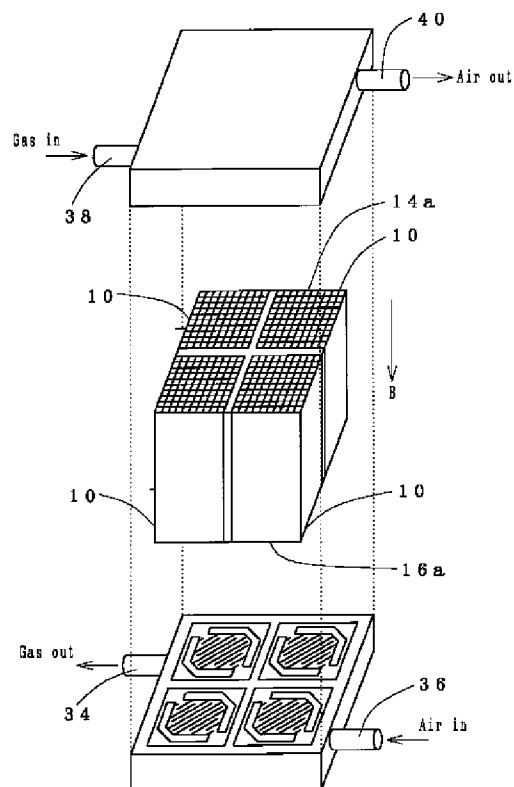
【図 5】



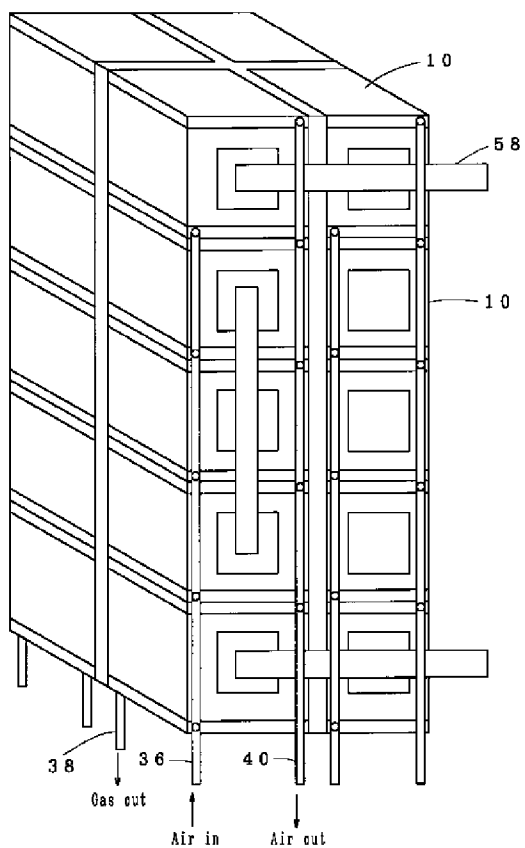
【图 7】



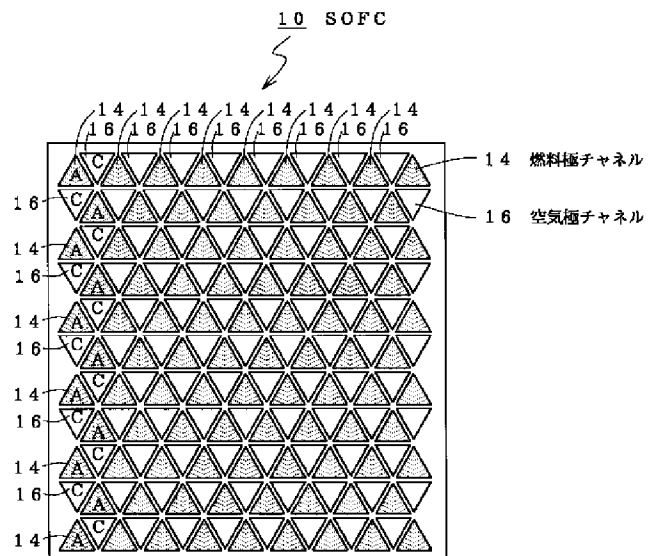
【図 8】



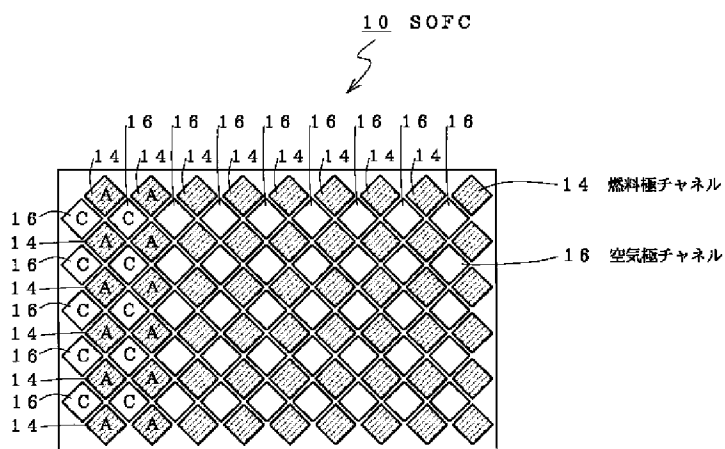
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 1 2】

